PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-261744

(43)Date of publication of application: 19.09.2003

(51)Int.Cl.

C08L 63/00 C08G 59/20 C08J 5/24 //(C08L 63/00 C08L101:00

(21)Application number: 2002-374816

(71)Applicant: MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing:

25.12.2002

(72)Inventor: GOTO KAZUYA

SUZUMURA YASUSHI

(30)Priority

Priority number : 2002000162

Priority date: 04.01.2002

Priority country: JP

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND AUTOHESIVE PREPREG

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an autohesive prepreg exhibiting high adhesivity in the integral molding with a core material, free from clouding by moisture absorption, having excellent appearance and imparting a molded article with excellent mechanical properties and provide an epoxy resin composition for producing the prepreg.

SOLUTION: The epoxy resin composition contains (a) an epoxy resin component containing an epoxy resin having an oxazolidone ring structure, (b) a curing agent and (c) a thermoplastic resin soluble in the epoxy resin component and gives a cured product having a parallel light transmittance of ≥30%. The autohesive prepreg is produced by impregnating the epoxy resin composition in a reinforcing material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出版公開番号 特開2003-261744 (P2003-261744A)

(43)公開日 平成15年9月19日(2003.9.19)

(51) Int.Cl.'	識別記号	P I					
CO8L 63/00		C08L 63/00 A 4F072					
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20 4 J 0 0 2					
CO8J 5/24	CFC	C08J 5/24 CFC 4J036					
# (CO8L 63/00	·	C 0 8 L 101:00					
101: 00)		審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 8 頁)					
(21)出願番号	特膜2002-374816(P2002-374816)	(71)出願人 000006035 三菱レイヨン株式会社					
(22) 出顧日	平成14年12月25日(2002.12.25)	東京都港区港南一丁目 6 番41号 (72)発明者 後藤 和也					
(31)優先權主張番号	特顯2002-162 (P2002-162)	爱知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60					
(32) 優先日	平成14年1月4日(2002.1.4)	三菱レイヨン株式会社商品開発研究所					
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 鈴村 靖 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60 三菱レイヨン株式会社商品関発研究所					
		(74) 代理人 100064908					
		弁理士 志賀 正武 (外6名)					
		最終質に記					

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、及び自己接着性プリプレグ

(57) 【要約】

【課題】 コア材と一体成形したときに良好な接着性を示し、吸湿による白濁がなく、外観に優れるとともに、成形物に優れた機械的物性を付与するための自己接着性プリプレグ、及びこれを調製するためのエポキシ樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (a) オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂成分と、(b) 硬化剤と、(c) 前配エポキシ樹脂成分に溶解可能な熱可塑性樹脂とを含有し、硬化物の平行光線透過率が30%以上であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物:かかるエポキシ樹脂組成物を補強材に含浸してなる自己接着性ブリプレグ。

【特許請求の範囲】

【結求項1】 (a) オキサゾリドン環構造を有するエ ポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂成分と、(b)硬化剤 と、 (c) 前記エポキシ樹脂成分に溶解可能な熱可塑性 樹脂とを含有し、硬化物の平行光線透過率が30%以上 であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記(a)エポキシ樹脂成分100質量 部に対して、前記(c)熱可塑性樹脂を20質量部以上 含むことを特徴とする請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成 物。

【鯖水項3】 前記(a)エポキシ樹脂成分は、さらに ピスフェノールS型エポキシ樹脂を含むことを特徴とす る請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【鯖求項4】 前記(b)硬化剤がジシアンジアミドを 含み、眩ジアシンアミド含有量が前記(a)エポキシ樹 脂成分100質量部当たり3質量部以下であることを特 徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1記載のエポキシ樹脂組成物を補 強材に含没してなる自己接着性プリプレグ。

【請求項6】 前記補強材が織物である請求項5記載の 20 自己接着性プリプレグ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂組成 物に関し、特に、繊維強化複合材料に好適なエポキシ樹 脂組成物、これを補強材に含浸させた自己接着性プリプ レグに関する。

[0002]

【従来の技術】補強用繊維にマトリックス樹脂を含有し てなる繊維強化複合材料は、力学特性、耐蝕性などが優 30 れていることから、航空・宇宙、スポーツ、土木・建築 などの一般産業用分野で広く用いられており、また、か かる繊維強化複合材料の中間素材、複合材料として、様 々な樹脂、特に、種々の未硬化エポキシ樹脂組成物と様 々な性質を有する補強繊維の組合せによるプリプレグ等 が提案されている。補強繊維としては、強度、弾性率、 取り扱い性、等の面からガラス繊維、アラミド繊維やポ リエチレン組織、PBO繊維など有機繊維、あるいは炭 素繊維などが適用対象に応じて好適に選択使用されてい

【〇〇〇3】繊維強化複合材料の成形方法としては、代 表的には中間素材として未硬化の熱硬化性マトリックス 樹脂を補強用繊維素材に含浸させたいわゆるプリプレグ を使用する方法がある。そのようなプリプレグに要求さ れる性能としては、硬化成形後の物性に優れることはも ちろんであるが、その他、取り扱い性に優れることが重 要である。取り扱い性とは、適度なタック性とドレープ **性。むやブリプレグ同士の密差性と、逆に誤って積層し** てしまったときのリプレース性などである。また、成形

クロスプリプレグの場合には、そのような優れた外観に 対する要求が高く、例えば、クロス目がはっきりと見え ることやピンホールがないことなどが要求される。

【0004】また、プリプレグ成形板を表面材として、 芯材となるハニカムや発泡体等のコア両面に貼り付け た、いわゆるサンドイッチパネルは、軽量で強度の優れ た構造材として航空機の二次構造材から一次構造材、自 動車のポディー等にまで使用範囲が拡大している。

【0005】一般に、繊維強化樹脂複合材料を使用する 10 サンドイッチパネルの製造においては、表面材となる複 合材料を予め成形したのち、飲表面材をフィルム状接着 剤等を用いてハニカム芯材に接着する方法と、ハニカム 芯材に表面材となるプリプレグを積層して、設プリプレ グの硬化とハニカム芯材への接着とを同時に行う方法、 いわゆるコキュア成形法とがある。後者のコキュア成形 法は、一工程でハニカムサンドイッチパネルが成形でき る為、工程数が少なく、製造コストを低減できるという 利点がある。通常、コキュア成形法はコア材にシート状 の接着剤を積層し、更にプリプレグを積層して同時に硬 化させる方法が有利に採用されるが、最近では、プリブ レグに接着剤の性能を付与し、接着剤を使用せずに一体 成形する方法も行われている。このようなプリプレグ は、一体成形時でのコア材との接着性も要求されるの で、一般のプリプレグとは区別して、自己接着性のプリ プレグと呼ばれることがある(以下、本発明において は、「自己接着性プリプレグ」を、「接着剤の性能を有 するプリプレグ」の意味に用いる。)。

【0006】すなわち、自己接着性プリプレグは、硬化 後の機械的物性に優れるばかりでなく、ハニカムや発泡 体などのコア材との一体成形での良好な接着性が要求さ れる。また、自動車のデフューザーやボンネット、ウイ ングなどの外側のパーツに使用される場合には、特に外 観のよさが要求される。このような自己接着性プリプレ グの先行技術としては、例えば、特許文献1に代表され るように、一体成形で良好な接着性を得るために、通 常、未硬化の熱硬化性樹脂にゴム成分を添加する技法が 用いられる。ゴム成分は、硬化成形後に微粒子状物とし てマトリックス樹脂内に存在し、マトリックス樹脂の微 破壊部における応力集中を防ぎ、その結果、非常に強力 な接着性を付与することできる。この技法は、一般の接 着剤にも使用されているものである。

[0007]

【特許文献1】特開2000-31838号公報 [8000]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特許文 献1に記載の技術のような分離相が存在すると透明性が 失われ、外観が悪くなってしまう。特に、炭素繊維維物 を補強材として使用する場合、炭素繊維の織り目がはっ きりと見えることが、外観として要求されることが多い 後の外観、見栄えが優れていることも重要である。特に 50 が、これまでの自己接着性プリプレグではどうしても繰 り目に溜まった樹脂が不透明になるため、見栄えのよくないものとなっていた。またゴム成分を添加した場合、マトリックス樹脂硬化物の弾性率が低下してしまう為、 圧縮強度等のコンポ物性が低下してしまい、サンドイッチパネルのスキン材として用いた場合に、サンドイッチパネルの曲げ強度、等の機械強度が低下してしまうという悪影響が避けられなかった。自己接着性プリプレグとしては、すでに様々な種類のものが市販されているが、上記のような諸要求、すなわち、成形硬化後の優れた機械的物性、一体成形での良好な接着性及び外観にも優れ 10 るという諸性能を同時に満足し得るプリプレグはまだ存在しない。

【0009】従って、本発明の課題は、コア材と一体成形したときに良好な接着性を示し、かつ外観に優れるとともに、成形物に優れた機械的物性を付与するための自己接着性プリプレグ、これを調製するためのエポキシ樹脂組成物を提供することである。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、本発明を完成した。す 20 なわち、本発明は、(a) オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂成分と、(b) 硬化剤と、(c) 前配エポキシ樹脂成分に溶解可能な熱可塑性樹脂とを含有し、硬化物の平行光線透過率が30%以上であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。本発明のエポキシ樹脂組成物は、前配(c) 熱可塑性樹脂を20質量部以上含むことが、コア材との接着性向上の点で好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物は、前配

(a) エポキシ樹脂成分が、さらにピスフェノールS型 30 エポキシ樹脂を含むことが、耐熱性を向上させる点で好ましい。また本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記

(b) 硬化剤がジシアンジアミドを含み、酸ジアシンアミド含有量が前配(a) エポキシ樹脂100質量部当たり3質量部以下であることが、外観向上の点で好ましい。本発明はまた、かかる エポキシ樹脂組成物を補強材に含浸してなる自己接着性プリプレグを提供するものである。本発明の自己接着性プリプレグは、前配補強材が織物である場合、外観が更に際立つ為好ましい。

【〇〇11】本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて調製 40 した自己接着性プリプレグは、コア材と一体成形することにより、成形硬化後の機械的物性、接着性、外観のいずれにも優れた成形物を製造できるという、従来の自己 接着性樹脂組成物にはない優れた特性を有する。

[0012]

【発明の実施の形態】本発明のエポキシ樹脂組成物に使用される成分(a)のエポキシ樹脂成分は、下配(化1)式に示すオキサゾリドン環構造を有する

[0013]

【化1】

【0014】(式中Rは、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示す。)エポキシ樹脂を含むものである。オキサゾリドン環構造は、例えばエポキシ環とイソシアネートとの反応により得ることができる。市販されているものとしては旭化成エポキシ社製AER4151、AER4152、等を例示することができる。

【0015】成分(a)には、オキサゾリドン環構造を 有するエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂が含まれてもよ く、このようなものとしては特に制限はなく、一般のエ ポキシ樹脂がすべて使用できる。例えば、ピスフェノー ルA型、F型、S型などのピスフェノールタイプのエポ キシ樹脂、あるいは脂環式又は脂肪族のエポキシ樹脂、 フェノールノポラックやクレゾールノポラックなどのノ ボラックタイプのエポキシ樹脂、アミノグリシジルタイ プのエポキシ樹脂、アミノフェノールタイプのエポキシ 樹脂、ナフタレン骨格構造や特殊骨格構造を含むエポキ シ樹脂などが挙げられる。また難燃性を付与する為にハ ロゲン、等を付加したエポキシ樹脂も用いることができ る。これらのエポキシ樹脂は、オキサゾリドン環構造を 有するエポキシ樹脂と共に、一種又は二種以上を組合わ せて使用することができるが、特に、(a)成分とし て、オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂と、ビ スフェノールS型エポキシ樹脂を組み合わせることによ り、耐熱性を向上させることができる。ピスフェノール S型エポキシ樹脂としては、大日本インキ化学工業社製 のEXA1514等を例示することができる。

【0016】全エポキシ樹脂、すなわち(a)エポキシ樹脂成分に対するオキサソリドン環構造を有するエポキシ樹脂の割合については特に制限はないが、オキサソリドン環構造を有するエポキシ樹脂が少ないと接着性が低下してしまう。そのため、(オキサソリドン環のモル数)/(エポキシ基のモル数)×100(%)で3%以上、オキサソリドン環構造を有するエポキシ樹脂を含むことが好ましい。また(オキサソリドン環のモル数)/(エポキシ基のモル数)×100(%)は50%あれば十分である。

【0017】本発明において、エポキシ樹脂組成物の成分(b)の硬化剤は、通常のエポキシ樹脂用の硬化剤として使用できるものであればいかなるものでも使用可能であって、なんら制限されない。そのような硬化剤としては、例えば、アミン系、アミド系、酸無水物系、イミダソール系、フェノール系、グアニジン系、ルイス酸系及びウレア系等の硬化剤を例示することができる。なかでも、ジシアンジアミドは、硬化性、硬化後の物性に優

れるため、プリプレグ用のエポキシ樹脂組成物の硬化剤として好適に用いられる。本発明のエポキシ樹脂組成物の(b) 硬化剤としてジシアンジアミドを用いる場合には、エポキシ樹脂組成物に含有される(a) エポキシ樹脂成分100質量部当たり、ジシアンジアミドの含有量は3質量部以下、特に0.5~2.5質量部が好ましい。さらに、ジシアンジアミドとウレア系触媒を組み合わせることが特に好ましい。ジシアンジアミドは、エポキシ樹脂への溶解性が良くないので、(a) エポキシ樹脂成分に溶解させるには、樹脂を160℃以上の温度に10加熱することが必要であるが、ウレア系触媒を共存させると溶解温度を下げることができる。

【0018】しかし、ジシアンジアミドの量が多い場合には、成形条件によっては若干の溶け残りが発生し、成形物中に微量であるが残存する。残存するジシアンジアミドは、水分により白濁する可能性があり、成形物の外観を損ねるので好ましくない。ジシアンジアミドの添加量が、(a) エポキシ樹脂成分100質量部当たり、3質量部以下の場合には成形条件にかかわらず、溶け残りがなく完全に溶解し、成形物の外観が良好となるので好 20 キーし

【0019】また、ジシアンジアミドは極性が強く、添加量が多いと、溶解している(c)成分である熱可塑性樹脂が硬化時に相分離し、析出して硬化物が不透明となってしまうことがあるので好ましくない。その点でもジシアンジアミドの添加量は3質量部以下が好ましい。

【0020】本発明において、成分(c)のエポキシ樹脂成分に溶解可能な熱可塑性樹脂としては特に制限はないが、硬化成形中に相分離してしまうものは好ましくない。その点でフェノキシ樹脂はエポキシ樹脂との相溶性 30が高く、硬化成形中に相分離しにくいので好ましい。フェノキシ樹脂としては、例えば、エスポキシSP-50(新日鐵化学製)、エピコートOL-53-B-40、エピコートOL-55-B40(油化シェルエポキシ製)、DER684EK40(ダウケミカル製)、フェノトートYP50(東都化成製)、PKHH、PKHJ及びPKHM-30(UCC製)等が例示される。これらのフェノキシ樹脂も単独で用いてもよいし、二種以上を組合わせて用いることもできる。

【0021】本発明において、成分(c)のエポキシ樹 40 脂成分に溶解可能な熱可塑性樹脂の含有量は、成分

(a) のエポキシ樹脂成分100質量部当たり20質量部以上である場合、自己接着性が良好となるので好ましい。20質量部未満ではコア材との接着性が十分でなく好ましくない。25質量部以上であれば、コア材との接着性が更に向上するので更に望ましい。また、100質量部を超えるとプリプレグ製造工程における通過性が悪化しやすくなる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化後の硬化物の平行光線透過率が30%以上でなければならない。平行光線透過率が30%未満の場合には透明性50

が悪くなり、プリプレグを硬化成形した時の外観が悪くなるので好ましくない。平行光線透過率が50%以上の場合には、更に透明性が向上するので更に好ましい。平行光線透過率は2mm厚さの樹脂硬化物を成形し、JISK7105の測定法Aに従って測定する。

【〇〇22】本発明のエポキシ樹脂組成物には、その性 能を損なわない範囲で上記成分以外の成分、例えば靭性 付与剤、フィラー、着色剤、等を配合することができ る。籾性付与剤としては、反応性エラストマー、ハイカ -CTBN変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹 脂、ニトリルゴム添加エポキシ樹脂、架橋アクリルゴム 微粒子添加エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹 脂、熱可塑性エラストマー添加エポキシ樹脂等が挙げら れる。また、フィラーとしては無機微粒子、例えば、マ イカ、アルミナ、タルク、微粉状シリカ、ウォラストナ イト、セピオライト、塩基性硫酸マグネシウム、亜鉛 末、アルミニウム粉、有機微粒子、例えば、アクリル微 粒子、エポキシ樹脂微粒子、ポリウレタン微粒子等を使 用することができる。着色剤としては有機顔料ではアゾ 顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ア ンスラキノン系顔料等、無機顔料では二酸化チタン、黄 鉛、コパルトパイオレット、ペンガラ等が挙げられる。 【0023】本発明のエポキシ樹脂組成物の調製方法 は、特に制約はないが、まず成分(c)のエポキシ樹脂 成分に溶解可能な熱可塑性樹脂を、成分(a)のエポキ シ樹脂成分の一部、または全部に完全に溶解し、その 後、成分 (b) の硬化剤を加える方法が実用的である。 【〇〇24】本発明の自己接着性プリプレグは、本発明 のエポキシ樹脂組成物を補強材に含浸してなるものであ る。補強材としては特に制限はなく、例えば、炭素維 維、ガラス繊維、アラミド繊維、PBO繊維、炭化珪素 繊維、表面処理した有機繊維、金属繊維等の各種繊維類 が使用可能である。また、形態としても特に制限はな く、一方向材、平織りや朱子織などの織物、マット材な どが例示できるが、補強材として織物を用いた場合は外 観のきれいさがいっそう際立つので好ましい。

【0025】本発明の自己接着性プリプレグの用途としては、コア材の両面に一体成形してなるサンドイッチパネルのスキン材が好適である。特にコア材としてハニカムを使用するハニカムサンドイッチパネルのスキン材が好ましい。この場合のハニカムとしては、特に制限はなく、アルミハニカムやノーメックスハニカム、カーボンハニカムや紙製ハニカムなどが例示できる。

【0026】本発明の自己接着性プリプレグをスキン材とするサンドイッチパネルの用途には、特に制限はないが、外観にも非常に優れるため自動車のデフューザーやウイング、ポンネット、ドア、天井あるいはボディーなどに好適に使用される。

[0027]

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により詳細

に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物に使用した各成分は、下配の略字で示す通りである。

【0028】<オキサゾリドン環構造を有するエポキシ 樹脂>

A E R 4 1 5 2 : 旭化成エポキシ社製、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂「A E R 4 1 5 2」

くその他のエポキシ樹脂>

Ep828:ジャパンエポキシレジン社製、液状をなす 10ピスフェノールA型エポキシ樹脂「エピコート828」N-770:大日本インキ化学工業社製、フェノールノポラック型エポキシ樹脂「エピクロンN-770」N-673:大日本インキ化学工業社製、クレゾールノポラック型エポキシ樹脂「エピクロンN-673」EXA 1514:大日本インキ化学工業社製、ピスフェノールS型エポキシ樹脂エピクロンEXA-1514【0029】<硬化剤>

Dicy:ジャパンエポキシレジン社製、ジシアンジア ミド「Dicy7」

DCMU:保土ヶ谷化学社製、ジクロロフェニルジメチルウレア「DCMU9」

DDS:和歌山精化社製、ジアミノジフェニルスルホン 「セイカキュアS」

活性水素当量:62

HX3722: 旭チバ社製、「ノバキュア HX372 21

<エポキシ樹脂に溶解可能な熱可塑性樹脂>

YP-50: 東都化成社製、フェノキシ樹脂「YP-50]

ビニレックE:チッソ社製、ポリビニルホルマール「ビニレックE」

T S R 6 0 1 : 大日本インキ化学社製、C T B N 変性エポキシ樹脂「エピクロン T S R 6 0 1]

【0030】実施例1

表 1 に示す組成で、エポキシ樹脂組成物を調製した。調 製方法は、成分(c)を150℃で、3時間かけて、成 分 (a) のうちのEp828に溶解し、溶解を確認後、 成分 (a) の残りを添加し、均一に混合した。その後、 温度を50℃に下げ、成分(b)を添加し、均一に混合 した。得られたエポキシ樹脂組成物をキャストして13 O℃で1時間にて2mm厚みの板を成形し、JIS K 7 1 0 5 の測定法Aにより平行光線透過率を測定し た。硬化物のガラス転移温度(Tg)を次の方法により 測定した。厚み2mm、幅12mm、長さ60mmに切 り出したサンプルを用い、レオメトリックス社製RDA -700または同等の性能を有する粘弾性瀕定装置を用 いて測定した。昇温条件は、室温付近から5℃/ステッ プで段階的に昇温し、各温度で温度が安定してからサン プル内部まで温度を均一化させるために 1 分間保持し た。その後サンプルの動的せん断弾性率G'を測定し た。得られたG'の対数値を温度に対してプロットする と図1のようなグラフが得られるが、該グラフ上におい て、硬化物がガラス状態にある場合の傾きの接線! 」と、硬化物がガラス状からゴム状へと転移している状 20 態にある場合の傾きの接線 | 2 との交点Aの温度をTg とした。また、得られたエポキシ樹脂組成物をマトリッ クス樹脂として、60℃で離型紙に塗工し、三菱レイヨ ン社製の炭素繊維織物TRK510の表裏面に、樹脂を 塗工した面を内側にして離型紙を張り合わせ、80℃で 食浸させて自己接着性プリプレグを得た。該自己接着性 プリプレグの樹脂含有率は40質量%であった。得られ た自己接着性プリプレグをセルサイズ1/8インチ、箔 厚さり、0020インチ、厚みり、2インチのアルミハ 30 ニカムに積層して一体成形し、ハニカムサンドイッチパ

ネルを製造した。成形条件は真空パグ成形、120℃で

1時間硬化とした。 【0031】 【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	突旋倒 4	実施例5	実施例 6	安施例7	実施例8
(a)	AER4152	30	30	20	20	20	30	20	30
	Ep828	70	70	80	80	80	70	50	50
	N770			20					
	N 6 7 3				20				
	EXA1514							30	10
(b)	Dicy	2	2	2	2			2	2
	DCMU	4	4	4	· 4			6	6
	DDS					30			
	HX3722						20	l	
(0)	YP-50	23	27	27	27	27	27	27	2 7
平行光線透過平 [%]		72	67	75	77	62	35	60	64
	試験結果								
白酒		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
ピンホール数		15	0	1	0	4	7	0	1
外觀		0	0	0	0	0	0	0	0
フラットワイズ試験【MPa】		9. 0	9. 5	9. 3	9. 3	8. B	8. 0	8. 8	8. 7
Tg [°C]		111	109	116	116	178	90	126	121

【0032】 実施例2~8

表 1 に示す組成で、実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂 20 1 と同様にしてハニカムサンドイッチバネルを成形し 組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物をキャ ストして実施例2~4、実施例7~8は、130℃で1 時間、実施例5は、180℃で2時間とし、実施例6 は、100℃で1時間にて2mm厚みの板を成形し、実 施例1と同様な方法で、平行光線透過率、ガラス転移温 度(Tg)を測定した。次いで得られたエポキシ樹脂組 成物をマトリックス樹脂として、実施例1と同様にして 自己接着性プリプレグを調製した。ただし、実施例6に おいては、マトリックス樹脂の離型紙への塗工温度を5 0℃とし、炭素繊維織物への含浸温度を65℃とした。 30

次いで、得られた自己接着性プリプレグを用い、実施例 た。ただし、成形条件は、実施例5は、180℃で2時 間とし、実施例7は、100℃で1時間とした。

[0033]比較例1

成分(c)を含まない場合である。表2に示す組成で、 実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、こ れを用いて自己接着性プリプレグ、サンドイッチパネル を調製した。

[0034]

【表2】

		比較例1	比較例2	比较例3	比較例4
(a)	AER4152	30		30	20
	Ep828	70	70	70	20
	N770		30		
(b)	Dioy	2	2	2	2
ſ	DCMU	4	4	4	4
(c)	YP-50		27		
	ピニレックE			10	
その他	TSR601				60
平行光線透過率 [%]		75	77	2. 5	2. 9
試験結果					
白濁		なし	なし		
ピンホール数		88	0	24	5
外租		Δ	0	×	×
フラットワイズ試験 [MPa]		3. 4	6. 5	9. 4	9. 3
Tg (°C)		127	126	125	120

【0035】比較例2

成分(a)としてオキサゾリドン環構造を有するエポキ シ樹脂を含んでいない場合である。表2に示す組成で、 50 を餌製した。

実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、こ れを用いて自己接着性プリプレグ、サンドイッチパネル

[0036] 比較例3

平行光線透過率が30%未満である場合である。成分 (c) としてポリビニルホルマールを用いた。ポリビニルホルマールは、エポキシ樹脂に溶解する熱可塑性樹脂であるが硬化成形中に相分離して析出した。表2に示す組成でエポキシ樹脂組成物を調製した。調製方法は、ビニレックEを180℃で成分(a)のうちのEp828に溶解し、溶解を確認後、成分(a)の残りを添加し均一に混合した。その後、温度を50℃に下げ、成分

(b) を添加し、均一に混合した。得られたエポキシ樹 10 脂組成物をマトリックス樹脂として、実施例1と同様にしてプリプレグを調製し、ハニカムサンドイッチパネルを成形した。

【0037】比較例4

成分(c)の代わりにCTBN変性エポキシ樹脂を使った場合である。CTBN変性エポキシ樹脂は靱性向上、接着力向上に効果の高いエポキシ樹脂である。表2に示す組成でエポキシ樹脂組成物を調製した。調製方法はTRS601、および成分(a)を120℃で均一に混合した。その後、温度を50℃に下げ、成分(b)を添加 20し、均一に混合した。得られたエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として、実施例1と同様にして自己接着性プリプレグ、ハニカムサンドイッチパネルを成形した。

【0038】試験例1

上記各実施例及び比較例で得られたハニカムサンドイッ チパネルについて、以下の方法により、白濁の有無及び 外観の評価、接着強度の測定を行った。

(白濁の有無) 得られたハニカムサンドイッチパネルを 5時間水につけて取り出し、白濁の様子を目視で観察し 30 た。

(ピンホールの個数) ハニカムサンドイッチパネルを2 50mm角(62500mm²)にカットし、ピンホー ルの個数を数えた。

(外観) 透明で炭素繊維織物の織り目模様がはっきりと見え、外観が良好なものを〇、透明でなく炭素繊維織物の織り目模様がはっきりと見えないものも×とした。

(接着強度) ハニカムサンドイッチパネルを50mm角に切り出し、表裏面をアルミブロックに接着してフラットワイズ試験(ASTM C297-94)を実施した。結果を表1及び表2に示す。

【0039】(白濁) 実施例1~8のハニカムサンドイッチパネルは、白濁はまったく見られなかった。比較例1及び2のハニカムサンドイッチパネルは白濁が見られなかったが、比較例3及び4のハニカムサンドイッチパネルは樹脂部が不透明であったため、白濁の評価は行わなかった。

(外観) 実施例1で得られたハニカムサンドイッチパネ

ルは、炭素繊維機物の繰り目がはっきりと見え、かつビンホール数は15個で、外観の評価は〇であった。比較例1のハニカムサンドイッチパネルは、ピンホール数が88個と多く外観の評価は△であった。実施例2~8及び比較例2で得られたハニカムサンドイッチパネルは、いずれも外観が非常にきれいであった。比較例3のハニカムサンドイッチパネルは、外観は樹脂部が不透明であり炭素繊維機物の織り目がはっきりと見えなかった。比較例4のハニカムサンドイッチパネルは、外観は樹脂部が不透明であり炭素繊維機物の織り目がはっきりと見えなかった。

(接着強度) 実施例 1~8のハニカムサンドイッチパネルは、いずれも高い接着強度を示した。比較例 1、2のハニカムサンドイッチパネルは、接着強度が低かった。 比較例3、4のハニカムサンドイッチパネルは、接着強度が良好であった。

【0040】このように、実施例1~8のハニカムサンドイッチパネルは、白濁がなく、外観、接着強度ともに優れていたが、比較例1~4のハニカムサンドイッチパネルは、いずれかの項目が不良であった。

【0041】実施例9

実施例1で調製したエポキシ樹脂組成物を三菱レイヨン 社製炭素繊維織物、パイロフィルTR3110に含浸し てプリプレグを調製した。樹脂の含有量は35質量%と した。このプリプレグを12プライ、同方向に積層し、 2.4mmのCFRPパネル成形した。成形方法は実施 例1と同様に実施した。得られたCFRPパネルの難燃 性を国土交通省鉄運81号に定められた評価方法に準拠 して実施した。その結果、着火は認められず、高い耐着 火性を有していることが確認された。

[0042]比較例5

比較例3で調製したエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例9と同様にしてプリプレグを調製、CFRPパネルを成形して難燃性の評価を契施した。その結果、着火が認められた。

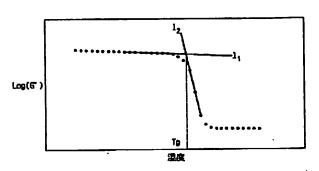
[0043]

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として補強材に含浸して形成される自己接着性プリプレグは、コア材との一体成形において良好な接着性を有し、硬化させて強固なスキン層を形成させたサンドイッチパネルは、吸湿による白濁もなく外観の優れた製品を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で製造したエポキシ樹脂組成物の動的 せん断弾性率G'の対数値を温度に対してプロットした グラフで、該エポキシ樹脂組成物のガラス転移温度(T g)を示したものである。





フロントページの続き

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AA08 AB02 AB06

AB08 AB09 AB10 AB28 AB29

AD23 AD25 AD26 AD27 AD28

AD29 AD30 AD31 AE01 AF25

AF26 AF27 AF28 AF30 AG03

AK14 AL12

4J002 AA00X CD05W CD13W CD20W

CH08X EJ006 EL136 EN006

ER026 ET006 EU116 FD010

FD090 FD146 GF00

4J036 AA04 AB13 AC15 AJ18 CB20

DA01 DB05 DB15 DC01 DC25

DC31 FB12 JA08 JA11

20